na prawach rękopisu
do użytku służbowego

ZAKŁAD DOŚWIADCZALNY POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

"HYDRO-MECH"

w Kowarach.

Załącznik do raportu 1/81

Założenia do projektowania Wytwórni Tlenku Żelazowego.

Opracował:

mgr inż. Andrzej Szczytowski

Wykonano na zlecenie: Instytutu Chemii Nieorganicznej
i Metalurgii Pierwiastków
Rzadkich Politechniki Wrocławskiej.

Kowary 1981 r

Spis treści str.

1. Dane podstawowe..... 1

2. Charakterystyka surowca oraz materiałów pomocniczych..... 2

3. Charakterystyka produktu oraz odpadów..... 5

4. Podstawowe reakcje chemiczne i zasadnicze parametry procesu..... 8

5. Koncepcja schematu technologicznego..... 11

6. Bilans masowy..... 15

7. Założenia dla doboru podstawowych aparatów 17

8. Kontrola analityczna..... 19

9. Właściwości fizykochemiczne mediów występujących w procesie technologicznym..... 21

1. Dane podstawowe.

Opracowanie dotyczy założeń dla zaprojektowania "Wytwórni Tlenku Żelazowego", umożliwiającej otrzymywanie tlenku żelazowego o specjalnej czystości niezbędnego do produkcji kineskopów telewizorów kolorowych. Wytwórnia zapewni całkowitą ilość zapotrzebowania na powyższy surowiec, która zgodnie z planami nie przekroczy 10 ton Fe_2O_3 w skali rocznej. Zakłada się, że powyższa zdolność produkcyjna wytwórni jest zdolnością docelową i nie przewiduje się dalszego jej powiększania.

Tlenek żelazowy otrzymywany w wytwórni powinien spełniać wymogi specyfikacji P-33-1902 A i B oraz wymogi testu technologicznego przeprowadzonego zgodnie z dokumentacją 33-G-984 C.

Szczegółowy opis wymagań technicznych zamieszczono w raporcie nr 1/81.

Ze względu na charakter procesu technologicznego oraz konieczność okresowych remontów aparatury przyjmuje się, że wytwórnia będzie pracowała w systemie trójzmianowym przez 7200 godzin/rok.

2. Charakterystyka surowca oraz materiałów pomocniczych.

2.1. Charakterystyka surowca.

Podstawowym surowcem w opracowanej technologii jest odpadowy siedmiowodny siarczan żelazawy otrzymywany w Hucie im. Generała Karola Świerczewskiego w miejscowości Zawadzkie w województwie opolskim. Powyższy surowiec ma zróżnicowany skład zanieczyszczeń. Dla bilansu masowego przyjęto skład średni podany poniżej:

		% wag.
Fe	-	20,0
Mg	-	0,058
Cu	-	0,03
Zn	-	0,005
SO_4^{--}	-	34,5
H_2O	-	45,4

Zanieczyszczenia kationami stanowią poniżej 0,5% suchej masy.

Wzór ogólny surowca - $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$

2.2. Charakterystyka materiałów pomocniczych.

2.2.1. Woda amoniakalna odpowiadająca normie BN-70/6191-55 gat.cz.

2.2.2. Węglan sodowy odpowiadający normie PN-56/C-84003.

2.2.3. Woda technologiczna - uzdatniona.

Wymagane parametry:

- temperatura na wlocie - 20°C
- ciśnienie - 4 atn
- jakość wody zdekarbonizowanej

Woda ta pobierana jest ze stacji uzdatniania wody.

2.2.4. Para wodna.

Wymagane parametry:

- ciśnienie nominalne - 6 ata
- temperatura nominalna - 158°C

Zużywana jest do celów grzewczych, przeponowo, ze zwrotem kondensatu.

Pobierana jest z kotłowni i redukowana do żądanego ciśnienia.

2.2.5. Sprężone powietrze.

W wytwórni będzie używane sprężone powietrze do celów technologicznych o następujących parametrach:

- ciśnienie - 3 atn
- temperatura - 25°C
- wolne od olejów i zanieczyszczeń mechanicznych.

Pobierane jest ze stacji sprężonego powietrza.

2.2.6. Energia elektryczna.

W procesie stosuje się prąd zmienny o napięciu 380/220 V i częstotliwości 50 Hz do napędu silników elektrycznych.

3. Charakterystyka produktu oraz odpadów.

3.1. Charakterystyka produktu.

Produktem wytwórni jest tlenek żelazowy o specjalnej czystości.

Wzór cząsteczkowy	-	Fe_2O_3
Masa cząsteczkowa	-	159,69
Gęstość	-	5 - 5,5 kg/dm^3
Barwa	-	czerwono-brązowy
Układ krystalograficzny	-	heksagonalny

Nierozpuszczalny w H_2O /zimnej i gorącej/

Rozpuszczalny w H_2SO_4, HCl, HNO_3

Postać	-	proszek
Czystość produktu	-	> 99,5% Fe_2O_3
Kształt ziarna	-	kulisty
Wielkość ziarna	-	$d_{50} < 1$ µm

3.2. Charakterystyka odpadów.

3.2.1. Odpad stały - suchy getyt nie ulegający dostatecznemu zmieleniu o składzie:

		% wag
FeOOH	-	97,8
$Fe_2/SO_4/_3$	-	0,3
H_2O	-	1,8

pozostałe zanieczyszczenia -0,1

otrzymuje się 480 kg rocznie nadziarna.

Osad można wykorzystać do produkcji barwnika.

3.2.2. Ścieki.

Roztwór siarczanowy w ilości 1872 ton/rok:

		% wag
Fe	-	0,07
NH_4^+	-	0,05
SO_4^{--}	-	0,86
Mg	-	ślady
Cu	-	ślady
Zn	-	ślady
H_2O	-	99,0

Roztwór węglanowy w ilości 1944 ton/rok:

		% wag
FeOOH	-	0,026
Na_2CO_3	-	0,009
NH_4^+	-	0,002
SO_4^{--}	-	0,019
H_2O	-	99,9

Roztwór po repulpacjach wodą w ilości 2736 ton/rok.

		% wag.
FeOOH	-	0,027
H_2O		99,97
pozostałe		0,001

3.2.3. Zrzuty do atmosfery.

Opary wodne z suszarki w ilości 46,4 ton/rok

Gazy prażalnicze z pieca w ilości 1,33 ton/rok:

zawierające :

		% wag
SO_3	-	2,2
H_2O	-	97,8

4. Podstawowe reakcje chemiczne i zasadnicze parametry procesu.

Surowcem do otrzymywania tlenku żelazowego o specjalnej czystości jest siedmiowodny siarczan żelazawy zawierający ok. 20% żelaza, 34,5% jonów siarczanowych, poniżej 0,2% zanieczyszczeń i wodę. Powyższy surowiec rozpuszcza się w wodzie technologicznej celem uzyskania roztworu zawierającego ok. 5g/dm^3 jonów żelazawych.

Z roztworu siarczanu żelazawego wytrąca się wodą amoniakalną /zawierającą 5% NH_3/ wodorotlenek żelazowy zgodnie z następującą reakcją:

$$FeSO_4 + 2\ NH_4OH \longrightarrow Fe(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$$

Proces wydzielania $Fe(OH)_2$ prowadzi się w temperaturze poniżej 20°C do uzyskania pH pulpy = 8,5. W tych warunkach wytrąca się 85% początkowej ilości jonów żelazawych.

Następnie prowadzi się operację utleniania żelaza sprężonym powietrzem zgodnie z poniższymi reakcjami:

1/ $2\ Fe(OH)_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow 2\ FeOOH + H_2O$

2/ $Fe^{2+} + H_2O + 1/2\ O_2 \longrightarrow FeOOH + 2\ H^+$

Utlenianie przebiega w temperaturze pokojowej w czasie 2 godzin. Po tej operacji pH roztworu wynosi ok.5.

Utleniony osad żelazowy oddziela się w temperaturze pokojowej od roztworu siarczanowego zawierającego 15% początkowej ilości jonów żelazawych. Wilgotny osad zawiera 20% FeOOH.

Osad żelazowy poddaje się dwukrotnie repulpacji 0,01% - owym roztworem węglanu sodowego w temperaturze 70°C w czasie 1 godziny. Roztwór Na_2CO_3 przygotowuje się przez rozpuszczenie stałego bezwodnego węglanu sodowego w wodzie technologicznej. Na 1 kg wilgotnego osadu żelazowego zużywa się 15 dm^3 r-ru. Mieszaninę uzyskiwaną po repulpacjach odfiltrowuje się na gorąco otrzymując osady zawierające 20% FeOOH oraz roztwory węglanowe, w których zawarte jest 2% getytu poddawanego procesowi doczyszczania.

Celem odmycia getytu od pozostałej ilości jonów siarczanowych oraz od węglanu sodowego prowadzi się trzykrotnie repulpację i filtrację z użyciem wody technologicznej o temperaturze 70°C. Każdorazowo na 1 kg wilgotnego osadu zużywa się 15 dm^3 wody technologicznej.

Podczas każdej operacji przemywania wodą getytu metodą repulpacji i filtracji traci się bezpowrotnie 2% doczyszczanego żelaza.

Odmyty od zanieczyszczeń getyt suszy się w temperaturze 110°C w czasie 24 godzin. Podczas suszenia ubytek masy wynosi ok. 80%. W składzie oparów znajduje się jedynie para wodna. Suchy getyt poddaje się procesowi mielenia w czasie 8 godzin, a następnie przesiewa przez sito o oczkach 0,2 mm. Na sicie pozostaje 4% przesiewanego materiału o składzie podobnym do materiału przechodzącego przez sito. Uzyskaną frakcję zmielonego i przesianego getytu poddaje się procesowi prażenia w temperaturze 650°C

w czasie 30 godzin.

Podczas operacji prażenia następuje całkowity rozpad getytu na tlenek żelazowy zgodnie z reakcją

$$2\ FeOOH \longrightarrow Fe_2O_3 + H_2O$$

oraz częściowy rozkład znajdującego się w getycie /mimo wielokrotnych i długotrwałych operacji doczyszczania getytu/ siarczanu żelazowego.

$$Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow Fe_2O_3 + 3\ SO_3$$

Po operacji prażenia zawartość siarki w produkcie żelazowym jest czterokrotnie zmiejsza od ilości siarki w surowcu podawanym do prażenia.

Produkt prażenia poddaje się dodatkowo domielaniu w czasie 8 godzin.

5. Koncepcja schematu technologicznego.

Schemat technologiczny procesu otrzymywania tlenku żelaza o specjalnej czystości zamieszczono na rys.1.

Siarczan żelazawy stanowiący podstawowy surowiec w Wytwórni Tlenku Żelazowego pobiera się z magazynu i wsypuje przy włączonym mieszadle lejem zasypowym do reaktora R 2, w którym znajduje się woda technologiczna.

Po rozpuszczeniu odpowiedniej porcji $FeSO_4 + 7\ H_2O$ do reaktora R 2 dozuje się roztwór amoniaku przygotowany okresowo w mieszalniku M 1. Wodę amoniakalną używaną w procesie pobiera się ze stokażu.

Roztwór amoniakalny dozuje się do uzyskania pH = 8,5.

Po zakończeniu procesu wytrącania $Fe(OH)_2$ doprowadza się do bełkotki znajdującej się w reaktorze R 2 sprężone powietrze ze stacji sprężonego powietrza.

Mieszaninę uzyskaną po procesie utleniania żelaza spuszcza się króćcem dolnym porcjami na filtr F 3. Siarczanowy roztwór z filtra odprowadza się bezpośrednio do ścieków, natomiast wilgotny osad przenosi się do mieszalnika M 5, zawierającego wcześniej przygotowany roztwór węglanu sodowego.

0,01% roztwór węglanu sodowego przygotowuje się w mieszalniku M 4. Do mieszalnika wlewa się wodę technologiczną i wsypuje węglan sodowy pochodzący z magazynu odczynników. Po kilku minutowym wymieszaniu osad rozpuszcza się całkowicie.

Roztwór z mieszalnika M 4 kieruje się okresowo do mieszalnika M 5 oraz do mieszalnika M 7.

W mieszalniku M 5 roztwór podgrzewa się do temperatury 70°C przy pomocy pary wodnej. Po dodaniu osadu z filtra F 4 całą mieszaninę miesza się w stałej temperaturze. Po zakończeniu repulpacji roztworem sody mieszaninę podaje się porcjami króćcem dolnym na filtr F 6. Węglanowy roztwór z filtra kieruje się do ścieków, natomiast osad podlega II repulpacji roztworem sody w mieszalniku M 7, w którym znajduje się druga porcja 0,01% roztworu Na_2CO_3.

Po repulpacji dokonuje się odfiltrowania roztworu węglanowego od osadu na filtrze F 8. Roztwór kieruje się do ścieków, a osad jest przenoszony do mieszalnika M 9, zaopatrzonego w płaszcz grzewczy ogrzewany parą wodną. W mieszalniku M 9 dokonuje się I repulpacji wodą. Uzyskaną mieszaninę poddaje się procesowi rozdziału faz na filtrze F 10. Następnie wykonuje się analogicznie operację II repulpacji wodą z wykorzystaniem mieszalnika M 11 i filtra F 12. Dodatkowo prowadzi się III repulpację wodą w mieszalniku M 13 i końcową filtrację doczyszczonego getytu na filtrze F 14. Roztwory po filtrach F 10, F 12 i F 14 kieruje się do ścieków. Dokładnie przemyty i odsączony getyt z filtra F 14 przenosi się do suszarki S 15, gdzie następuje proces odparowania dużej ilości wilgoci z placka pofiltracyjnego. Opary z suszarki odprowadza się do atmosfery, natomiast wysuszony materiał kieruje się porcjami do młyna K 16.

Po kilkugodzinnym mieleniu materiału żelazowego dokonuje się podziału uzyskanego getytu na frakcję przechodzącą przez sito o oczkach 0,2 mm i zatrzymującą się na tym sicie. Powyższą operację prowadzi się z wykorzystaniem wytrząsarki W 17. Cały materiał zatrzymujący się na sicie traktuje się jako odpad stały. Frakcję przechodzącą przez sito ładuje się na tace żaroodporne i przenosi do pieca P 18.

W piecu P 18 następuje długotrwały proces prażenia getytu w temperaturze 650°C. Gazy prażalnicze z pieca kieruje się do atmosfery. Otrzymany tlenek żelazowy kieruje się do młyna K 19, gdzie następuje końcowa obróbka otrzymanego materiału. Produkt wyjmowany z młyna K 19 spełnia wymagania specyfikacji P-33-1902 B.

6. Bilans masowy.

Bilans masowy dla wytwórni przedstawiono w formie graficznej na rys. 2.

Założenia do obliczeń bilansu masowego są zawarte w punkcie 4.

7. Założenia dla doboru podstawowych aparatów.

W oparciu o bilans masowy oraz określone doświadczalnie parametry procesowe opracowano technologiczne założenia dla doboru podstawowych aparatów. Wybrane aparaty przedstawione w tabeli 1.

Tabela 1 Zestawienie aparaturowe

Pozycja schematu	Aparatura	Producent	Podstawowe wymiary mm	Ciśnienie robocze atm	Temperatura robocza °C
M 1	Mieszalnik V-1 m^3	Lampart WRL	D-1250, h-1350	1	25
R 2	Reaktor V-2 m^3	Lampart WRL	D-1400, h-1725	1	15 - 25
F 3	Filtr próżniowy	Lampart WRL	D-1800, h-1350	0,2	25
M 4	Mieszalnik V-1 m^3	Lampart WRL	D-1250, h-1350	1	25
M 5	Mieszalnik V-1 m^3	Lampart WRL	D-1250, h-1350	1	70
F 6	Filtr próżniowy	Lampart WRL	D-800, h-1350	0,2	50
M 7	Mieszalnik V-1 m^3	Lampart WRL	D-1250, h-1350	1	70
F 8	Filtr próżniowy	Lampart WRL	D-800, h-1350	0,2	50
M 9	Mieszalnik V-1 m^3	Lampart WRL	D-1250, h-1350	1	70
F 10	Filtr próżniowy	Lampart WRL	D-800, h-1350	0,2	50
M 11	Mieszalnik V-1 m^3	Lampart WRL	D-1250, h-1350	1	70
F 12	Filtr próżniowy	Lampart WRL	D-800, h-1350	0,2	50
M 13	Mieszalnik V-1 m^3	Lampart WRL	D-1250, h-1350	1	70
F 14	Filtr próżniowy	Lampart WRL	D-800, h-1350	0,2	50
S 15	Suszarka SEL-11	Świebodzice Wlkp.	B-1200, h-1700 L-1300	1	110
K 16	Młyn kulowy	prod. własna		1	25
W 17	Sito potrząsalne	prod. własna		1	25
P 18	Piec komorowy PEK-3	Świebodzice Wlkp.	B-1700, L-2420 h-2060	1	650
K 19	Młyn kulowy	prod. własna		1	25

8. Kontrola analityczna.

Prawidłowy przebieg procesu technologicznego będzie kontrolowany w sposób przedstawiony w poniższej tabeli.

Tabela 2 Kontrola analityczna.

Pozycja	Rodzaj medium	Analizowany pierwiastek	Metoda i aparatura
M 1	Woda amoniakalna	gęstość	areometr
R 2	Roztwór $FeSO_4$	Fe^{2+}	miareczkowanie
		Fe^{3+}	miareczkowanie
		SO_4^{--}	elektr. jonoselekt.
		Mg	ASA Perkin-Elmer
		Cu	ASA Perkin-Elmer
		Zn	ASA Perkin-Elmer
	Roztwór zobojętn.	Fe^{2+}	miareczkowanie
		pH	pH-metrycznie
F 3	Roztwór po utlen.	Fe^{2+}	miareczkowanie
		Mg	ASA Perkin-Elmer
		Cu	ASA Perkin-Elmer
		Zn	ASA Perkin-Elmer
		pH	pH-metr
F 6	Roztwór węglanowy	NH_4^+	elektrody jonoselekt
		SO_4^{--}	elektrody jonoselekt
	Osad getytowy	SO_4^{--}	elektrody jonoselekt
		Cl^-	elektrody jonoselekt
		H_2O	wagowo
F 8	analogicznie jak F 6		
F 10, 12, 14	Osad getytowy	SO_4^{--}	elektrody jonoselekt
		Cl^-	elektrody jonoselekt
		H_2O	wagowo